

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005258

International filing date: 23 March 2005 (23.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-023684
Filing date: 31 January 2005 (31.01.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2005年 1月31日

出願番号 Application Number: 特願2005-023684

パリ条約による外国への出願に用いる優先権の主張の基礎となる出願の国コードと出願番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

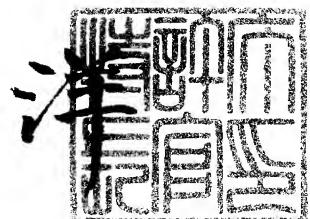
出願人 Applicant(s): 株式会社吉野工業所

J P 2005-023684

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2005年 4月20日

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PJ024125
【提出日】 平成17年 1月31日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 B65D 23/02

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県松戸市稔台310 株式会社 吉野工業所 松戸工場内
【氏名】 高田 誠

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県松戸市稔台310 株式会社 吉野工業所 松戸工場内
【氏名】 館野 恭徳

【発明者】
【住所又は居所】 東京都江東区大島3丁目2番6号 株式会社 吉野工業所内
【氏名】 稲葉 淳一

【発明者】
【住所又は居所】 東京都江東区大島3丁目2番6号 株式会社 吉野工業所内
【氏名】 早瀬 太之

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県伊勢原市三ノ宮380 株式会社 吉野工業所 基礎研究所内
【氏名】 鈴木 正人

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県伊勢原市三ノ宮380 株式会社 吉野工業所 基礎研究所内
【氏名】 須貝 昌弘

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県松戸市稔台310 株式会社 吉野工業所 松戸工場内
【氏名】 今井 利男

【発明者】
【住所又は居所】 東京都江東区大島3丁目2番6号 株式会社 吉野工業所内
【氏名】 服部 政夫

【特許出願人】
【識別番号】 000006909
【氏名又は名称】 株式会社 吉野工業所

【代理人】
【識別番号】 100072051
【弁理士】 杉村 興作
【氏名又は名称】

【選任した代理人】
【識別番号】 100100125
【弁理士】 高見 和明
【氏名又は名称】

【選任した代理人】
【識別番号】 100101096
【弁理士】 徳永 博
【氏名又は名称】

【選任した代理人】
【識別番号】 100086645
【弁理士】 岩佐 義幸
【氏名又は名称】

【選任した代理人】

【識別番号】 100107227
【弁理士】
【氏名又は名称】 藤谷 史朗
【電話番号】 03-3581-7105
【連絡先】 担当

【選任した代理人】

【識別番号】 100114292
【弁理士】
【氏名又は名称】 来間 清志

【選任した代理人】

【識別番号】 100119530
【弁理士】
【氏名又は名称】 富田 和幸

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2004- 93586
【出願日】 平成16年 3月 26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0412290

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

容器本体の内表面又は外表面若しくはその両面にガスバリア性の高い被膜を有する合成樹脂製の容器であって、

前記被膜は、少なくともガスバリア性膜と最も表面側に位置する被覆膜とを備えた積層膜からなることを特徴とする高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器。

【請求項 2】

前記ガスバリア性膜と前記被覆膜は互いに隣接配置されたものである、請求項 1 記載の合成樹脂製容器。

【請求項 3】

前記ガスバリア性膜は酸化珪素を主成分とする酸化珪素化合物層であり、前記被覆膜は有機系珪素化合物層である請求項 1 又は 2 記載の合成樹脂製容器。

【請求項 4】

前記積層膜のうちの最も表面側に位置する層は、水との接触角が $80 \sim 100^\circ$ になる撥水性を有する請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の合成樹脂製容器。

【請求項 5】

前記各膜を構成する各層は、蒸着によって形成されたものである請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の合成樹脂製容器。

【請求項 6】

前記各膜を構成する各層は、屈折率が $1.3 \sim 1.6$ の範囲である請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の合成樹脂製容器。

【請求項 7】

前記積層膜と容器本体の最表面との間に基台膜を有する請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の合成樹脂製容器。

【請求項 8】

前記基台膜が、有機珪素化合物層よりなる請求項 7 記載の合成樹脂製容器。

【書類名】明細書

【発明の名称】高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレンテレフタレート製ボトル（以下、P E T ボトルと言う。）に代表される合成樹脂製容器に関するものであり、該容器へのガスの透過、特に酸素ガスの透過を防止して内容物の品質の安定保持を図ろうとするものである。

【背景技術】

【0002】

近年、清涼飲料や酒、油や醤油等を入れる容器には取り扱いが容易で廃棄、搬送、リサイクル等の観点から合成樹脂製のブロー容器が多用されるようになってきている。

【0003】

ところで、この種の容器は、ガラス製の容器に比較して酸素ガスや炭酸ガスが透過することが避けられないことから、内容物の品質を維持できる期間、いわゆる、シェルフライフが短いことが懸念されていた。

【0004】

このような問題に対処した従来技術としては、ボトルの内面に蒸着あるいはスパッタリングによってガスバリア性の高い被膜 (SiO_X) をコーティングしたものが提案されている（例えば特許文献1参照）。

【特許文献1】特開2000-109076号公報

【0005】

上記従来技術にしたがう容器は、コーティングを施していない容器に比較して酸素バリア性を数倍以上向上させることができるところ、特に、 80°C を超えるような内容物を容器内に充填する場合に、容器が本来もっているガスバリア性の低下が避けられず（バリア膜にクラックが発生すると推測される）、この点に関する改善が求められていた。

【0006】

また、ガスバリア性の高い被膜を容器の外表面に備えるものにあっては、とくに、容器の外表面に熱水シャワーを浴びせる内容物の殺菌処理等が施された場合にガスバリア性の低下を来たすことも懸念された。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、高温の内容物を充填する場合や熱水シャワー等の熱的な処理を受けた場合等、容器がその内外において高温に曝されてもガスバリア性を高い状態のまま維持できる新規な合成樹脂製容器を提案するところにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、容器本体の内表面又は外表面若しくはその両面にガスバリア性の高い被膜を有する合成樹脂製の容器であって、

前記被膜は、少なくともガスバリア性膜と最も表面側に位置する被覆膜とを備えた積層膜を有することを特徴とする高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器である。ここで、被覆膜が最も表面側に位置するとは、容器本体の内表面、外表面の何れかに被膜が設けられた場合であっても、被覆膜はガスバリア性膜よりも表面側に位置して該ガスバリア性膜を覆うように配置されていることを意味する。

【0009】

上記の構成になる容器において、ガスバリア性膜と被覆膜は互いに隣接配置されたものが望ましい。また、ガスバリア性膜は酸化珪素を主成分とする酸化珪素化合物層とし、被覆層は有機系珪素化合物層とするのが好ましく、前記積層膜のうちの最も表面側に位置する層は、水との接触角が $80\sim100^{\circ}$ になる撥水性を有するものが好ましい。

【0010】

また、前記ガスバリア性膜、被覆膜等の各膜を構成する各層は蒸着によって形成することができ、各層の屈折率は1.3～1.6の範囲にあるのが望ましい。

【0011】

前記積層膜と容器本体の最表面との間には有機珪素化合物層よりなる基台膜を配置することができる。

【発明の効果】

【0012】

容器本体の内表面、外表面若しくはその両面に、ガスバリア性膜、及び被覆膜を、該被覆膜を最も表面側に配置した積層膜として設けることにより、高温の内容物が充填されたり、熱水シャワーによる処理が施されても容器のガスバリア性に悪影響を与えることはない。とくに、容器本体の内表面及び外表面に積層膜を設けることでガスバリア性がより一層高まる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、図面を用いて本発明をより具体的に説明する。

図1は、二軸延伸プロー成形によって成形されたポリエチレンテレフタレート樹脂（以下、PETボトルと言う。）製の容器の要部を断面について示した図である。

【0014】

図において1は容器本体を構成する壁部、2は壁部1の内表面に設けられ容器内又は容器外へのガス（特に酸素ガスや炭酸ガス等）の透過を防止するバリア性の高い被膜である。

【0015】

図1において被膜2は酸化珪素化合物(SiO_X)を主成分とし壁部1に隣接して配置される酸化珪素化合物層（主にガスの透過を防止するバリア性を有する層）2aと、酸化珪素化合物層2aの表面に位置する有機系珪素化合物層2bからなっている。

【0016】

高いガスバリア性を有する前記酸化珪素化合物層2aよりも表面側に、前記有機系珪素化合物層2bを設けることによって、容器内に高温の内容物を充填してもガスバリア性は高い状態のまま維持される。

【0017】

被膜2を構成する層のうち、酸化珪素化合物層2aは酸化珪素(SiO_X)化合物と少なくとも珪素、炭素、水素、酸素からなる化合物（酸化珪素を主体とする層）にて構成され、有機系珪素化合物層2bは少なくとも珪素、炭素、水素、酸素からなる化合物にて構成される。

【0018】

上記の酸化珪素化合物層2aは水との接触角が20～40°の範囲にあるのに対して、上記有機系珪素化合物層2bは水との接触角は80～100°であり高い撥水性を有する膜となる。被膜2の最も表面に位置する層の水との接触角を80～100°とすることにより、仮に中間層に配置された親水性層等にクラックが発生した場合でも、前記クラックに水分が侵入し、そのクラックを拡大させることがなくなり、ガスバリア性の低下を抑制することができると考えられる。

【0019】

各膜を構成する各層は、屈折率1.3～1.6の値とするが、各層の屈折率を1.3～1.6の範囲に設定することにより、良好な透明性を保つことができる。

【0020】

図2は容器本体の壁部1と酸化珪素化合物層2aとの間に基台膜として有機系珪素化合物層2cを配置した本発明にしたがう他の実施の形態を示したものである。有機系珪素化合物層2cは少なくとも珪素、炭素、水素、酸素からなる化合物にて構成されるもので、かかる有機系珪素化合物層2cを介在させることで、該有機系珪素化合物層2cを有しない2層膜の場合よりも高いガスバリア性を示すことが可能になる。その理由は、酸化珪素

化合物層 2 a と容器本体のポリエチレンテレフタレートとの密着性が低く、表面層となる有機系珪素化合物層 2 b の成膜時の衝撃等により、酸化珪素化合物層 2 a にクラック等が発生しやすくなることが原因であると推測される。

【0021】

上記の酸化珪素化合物層 2 a 、有機系珪素化合物層 2 b 、 2 c は成膜工程において、ガス種、ガス流量及び高周波（R F）出力を適宜に調整することで、種々の膜を形成することができるもので、この点についてはとくに限定されない。

【0022】

また、ガスバリア性膜、被覆膜、及び基台膜は、前記構成のようにそれぞれ単一の層からなる膜であってもよいし複数の層を積層した積層膜であってもよく、この点についても限定されることはない。

【0023】

容器の内外を問わず、壁部 1 から順に、基台膜、ガスバリア性膜、さらに被覆膜を形成した3層の積層膜を被膜とする場合には、該基台膜にガスバリア性膜の密着に有用な有機系珪素化合物層を適用することが可能で、該基台膜の組成比を被覆膜の組成比とほぼ同等とすることで成膜条件が2条件ですみ、蒸着処理に際して使用するガス種の増加を招くことがなくなる。

【実施例 1】

【0024】

P E T ボトル（耐熱化を図ったボトル）の内表面に高周波パルスを用いたプラズマ C V D （パルス放電条件：ON (0.1 sec) 、 OFF (0.1 sec) ）により被膜を被成して酸素バリア性（酸素透過及び水分透湿度）について調査を行った。

【0025】

表1に、P E T（内壁部）／有機系珪素化合物層／酸化珪素化合物層／有機系珪素化合物層からなる積層膜を有するボトルの結果を、表2に、酸化珪素化合物層のみを設けたボトルの結果を、表3に、P E T（内壁部）／有機系珪素化合物層／酸化珪素化合物層からなる積層膜を有するボトルの結果を、さらに、表4に、P E T／酸化珪素化合物層／有機系珪素化合物層からなる積層膜を有するボトルの結果をそれぞれ示す。

【0026】

なお、表中の「D E P O 」は放電時間（例えば8の場合はパルス放電8 secの意）であり、「H M D S O 」はヘキサメチルジシロキサンであり、ガス流量の「s c c m 」は0° C 、1気圧の状態で、1分間に流れるガス量（c c ）である。また、「原料ガスの組成比」はH M D S O 、酸素、窒素、アルゴン等のガスが混合された状態での比であり、「透湿度40° c - 75% R H 」は保管環境の温度と相対湿度であり、「B I F 」は未成膜品と比較したバリア性改良率（Barrier Improvement Factor）である。

【0027】

表1

試験項目	成膜条件						膜厚(Å)	接触角θ(°)	酸素透過			透湿度40°C-75%RH 備考			
	3層成膜	RF出力(w)	DEPO(sec)	ガス流量(ccm)	原料ガスの組成比(%)				O	C	H	Ar			
1層目	300	8	20.0	2	20	7	4	21	64	4					
2層目	450	12	5.0	20	-	6	26	17	51	0	1197	95.6			
3層の 積層膜	300	8	20.0	-	20	7	4	21	64	4	未充填 91°C 充填後	0.0019 0.0024 0.0020	10.8 8.6 8.6	0.0235 1.31 0.0320	1.79 適合例 1.31

【0028】

【表2】

表2

試験項目	RF出力 (W)	DEPO (sec)	ガス流量(ccm)			原料ガスの組成比(%)			膜厚 (Å)	接触角θ (°)	酸素透過			透湿度40°C-75% RH	備考				
			HMDSO	酸素	アルゴン	Si	O	C			cc/day・本	BIF	g/day・本	BIF					
単層膜 (酸化珪素 化合物層)	-	450	12	5.0	20	-	6	26	17	51	0	215	30.0	未充填 91°C充填 後	0.0016 0.0149	13.3 1.4	0.0331 0.0408	1.28 1.03	比較例

【0029】

【表3】

表3

試験項目	成膜条件						膜厚(Å)	接触角θ(°)	酸素透過			透湿度40°C-75%RH	備考
	2層成膜 RF出力 (W)	DRP0(sec)	ガス流量(ccm)			原料ガスの組成比(%)				cc/day・本	BIF		
			HMDSO	酸素	アルゴン	Si	O	C	H	Ar			
1層目	300	8	20.0	—	30	7	4	21	63	5	未充填	0.0018	11.3
*2層の 積層膜	2層目 450	16	5.0	33	—	5	35	15	45	0	806 91℃充填後	0.0155	1.3
											0.0410	1.03	比較例

【0030】

【表4】

表4

試験項目	成膜条件						原料ガスの組成比(%)	接触角θ (°)	膜厚 (Å)	酸素透過			透湿度40°C-75% RH	備考	
	2層成膜 RF出力 (W)	RF出力 DEPO(sec)	ガス流量(ccm)	HMDSO 酸素 アルゴン	Si	O	C	II	Ar	cc/day・本	BF	g/day・本	BF		
**2層 積層膜	1層目 450	12	5.0	20	-	6	26	17	51	0	未充填	0.0076	2.7	-	-
	2層目 300	8	20.0	-	20	7	4	21	64	4	634 91°C充填 後	0.0086	2.5	-	-

**酸化珪素層+有機系珪素層

【0031】

図3は表1～4の酸素透過とBIFを比較して示した図である。

【0032】

図3より明らかなように、本発明にしたがう容器（適合例）においては、91°Cの内容物を充填しても熱による影響はほとんどなく高いバリア性が維持されることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0033】

高温充填や熱水シャワー等、容器の内外が高温に曝されても高いガスバリア性を維持し得る合成樹脂製容器が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】本発明にしたがう容器の要部の断面を示した図である。

【図2】本発明にしたがう他の容器の要部の断面を示した図である。

【図3】酸素透過及びBIFの値を比較して示したグラフである。

【符号の説明】

【0035】

1 壁部

2 被膜

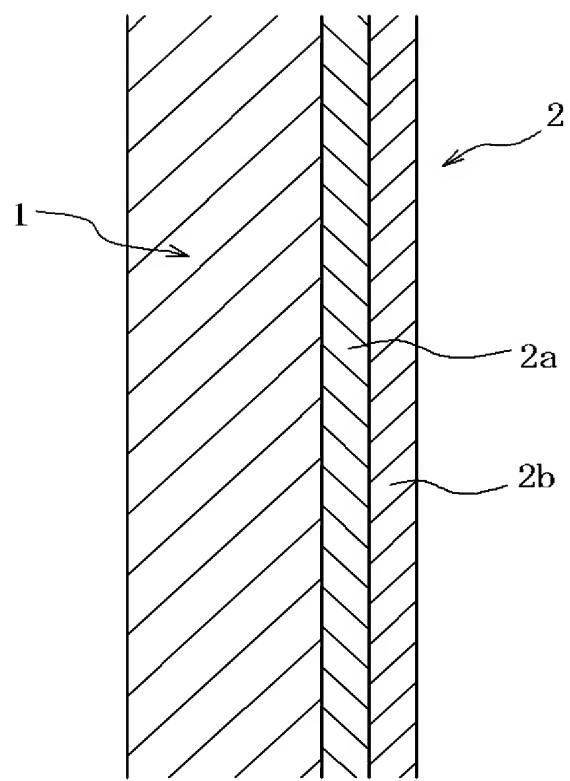
2 a 酸化珪素化合物層

2 b 有機系珪素化合物層

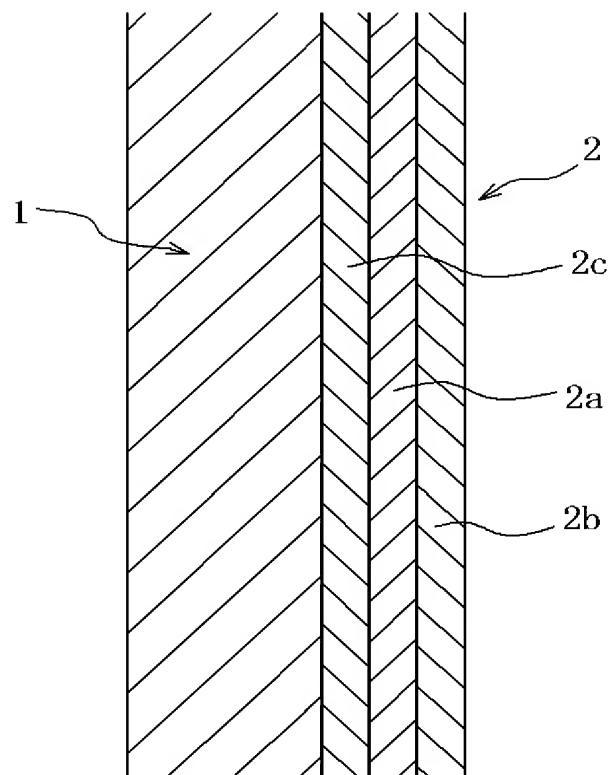
2 c 有機系珪素化合物層

【書類名】図面

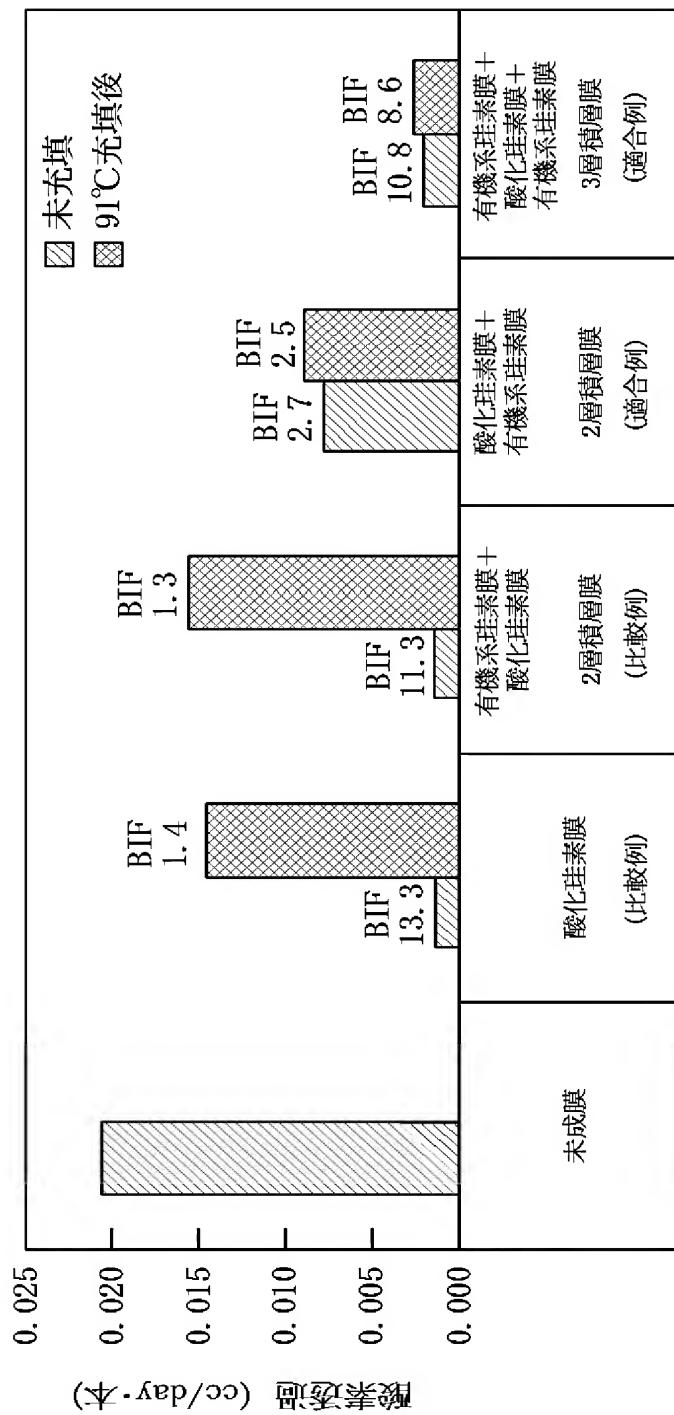
【図 1】



【図 2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】容器の内外が高温に曝されても高いガスバリア性を保持できる合成樹脂製容器を提案する。

【解決手段】容器本体の内表面、外表面又はその両方にガスバリア性の高い被覆を有する合成樹脂製の容器において、前記被覆（2）を、少なくともガスバリア性膜（2a）と最も表面側に位置する被覆膜（2b）とを備えた積層膜にて構成する。

【選択図】図1

出願人履歴

0 0 0 0 6 9 0 9

19900823

新規登録

東京都江東区大島3丁目2番6号

株式会社吉野工業所